

# Metallanalytische Untersuchungen an Münzen der Römischen Republik

Prause, Bernd

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 48, 1997,  
S.49-65



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

# **Metallanalytische Untersuchungen an Münzen der Römischen Republik**

Von **Bernd Prause\***, Clausthal-Zellerfeld

(Eingegangen am 10. 10. 1997)

(vorgelegt von G. Müller)

## **1 Einleitung**

Im Rahmen eines von der Volkswagenstiftung geförderten Forschungsprojektes wurden ca. 500 Silbermünzen, in erster Linie Didrachmen und Denare der Römischen Republik, aus dem Bestand des Kestner-Museums Hannover, des Berliner Münzkabinetts und des British Museum London auf die Zusammensetzung des Münzmetalls hin untersucht. Mit Hilfe der Analysendaten, insbesondere den Spurenelementgehalten, sollte der Versuch unternommen werden, eine Zuordnung des Münzmetalls auf die in der Antike in Abbau befindlichen Lagerstätten und auf die Prägestätten zu erreichen.

Die antiken Münzen sind als unwiederbringliches Kulturgut zu verstehen. Aus museumswissenschaftlicher Sicht bleibt daher abzuwägen, ob der Wert der zu erwartenden Information eine Beschädigung oder gar die Zerstörung einer antiken Münze zwecks Beprobung für die Analytik aufwiegt. Für größere Reihenuntersuchungen sind nur zerstörungsfreie Methoden oder nur solche vertretbar, die an der Münze keine sichtbaren Beschädigungen hervorrufen. In diesem Zusammenhang werden oftmals röntgenspektroskopische Methoden der modernen Feststoffanalytik eingesetzt.

Als beschädigungsfreie Arbeitsmethode bietet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an. Dabei wird ein Röntgenstrahl auf die Münzoberfläche geschickt, so daß die in der Oberfläche vorliegenden Atome zur Emission einer elementspezifischen Strahlung angeregt werden. Die spektrale Auswertung der Strahlung gibt unter Einsatz von mathematischen Korrekturverfahren ein umfassendes Bild der Elementzusammensetzung an der Münzoberfläche. Im Gegensatz zur Mikrosondentechnik, bei der die Anregung der Probenoberfläche am definierten Meßpunkt mit einem scharf gebündelten Elektronenstrahl erfolgt, wird bei der RFA mit einem wesentlich größeren Strahldurchmesser gearbeitet, so daß nahezu die gesamte Münzoberfläche angeregt wird. Für die Untersuchung von heterogenen Mehrphasensystemen ergeben sich hieraus Vorteile. Das Datenmaterial gewinnt an Repräsentativität, da der Einfluß von lokal begrenzten Bereichen mit einer von der mittleren chemischen Zusammensetzung abweichenden Zusammensetzung stark gedämpft wird. Der Vorteil wird natürlich mit Fehlern bei der quantitativen Spurenelementbestimmung erkauft.

Die röntgenspektrographischen Verfahren weisen eine sehr begrenzte Tiefenauflösung von nur wenigen Mikron auf. Hieraus ergeben sich analytische Unsicherheiten, da

---

\* Priv.-Doz. Dr. B. Prause · Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal  
Adolf-Roemer-Straße 2A · 38678 Clausthal-Zellerfeld

die detektierte Zusammensetzung an der Feststoffoberfläche von der Zusammensetzung der Münzlegierung stark abweichen kann.

Die Untersuchung von einigen angekauften und zur Zerstörung freigegebenen antiken Silbermünzen zeigte in völliger Übereinstimmung mit den in der Literatur [1, 3, 4] veröffentlichten Fallbeispielen, daß bei den meisten Stücken eine deutliche Anreicherung des Silbergehaltes an der Oberfläche vorliegt. Dieser Effekt kann

1. mit der Differentiation bei der Abkühlung aus der Schmelze erklärt werden (Kap. 2.1) oder
2. bei der Herstellung der Münzen durch Manipulation bewußt hervorgerufen worden sein (Kap. 2.2) und
3. ist zu beachten, daß bedingt durch die Korrosion an der Münzoberfläche eine deutlich veränderte Elementverteilung gegenüber der ursprünglichen Legierung vorliegt (Kap. 2.3).

In diesem Zusammenhang stellt die physikalische Dichte eine wichtige stoffmengen-unabhängige Materialinformation dar. Die Dichtebestimmung erfährt bei der Untersuchung von antiken Münzen die Bedeutung eines kontrollierenden Meßverfahrens, indem das mit modernen röntgenspektroskopischen Methoden erarbeitete Datenmaterial auf Plausibilität überprüft werden kann.

Bei der Auswertung ergaben sich im Einzelfall große Unstimmigkeiten zwischen der Elementzusammensetzung in der Münzoberfläche und der experimentell bestimmten Dichte. Hieraus folgte der Verdacht auf raffinierte antike Fälschungen, die im Verlauf von weiteren Untersuchungen bearbeitet wurden.

## **2 Ursachen für eine inhomogene Elementverteilung im Münzmetall**

### **2.1 Schmelzdiagramm des binären Systems Silber-Kupfer**

Kupfer und Silber sind nicht bei allen Temperaturen mischbar. Im schmelzflüssigen Zustand lassen sich Mischungen herstellen, die im festen Zustand thermodynamisch nicht mehr stabil sind.

Gold und Silber besitzen gleiche Atomradien. Das Kupferatom ist nennenswert kleiner. Im Kupfergitter lassen sich Gold- und Silberatome zwar unterbringen, doch tritt wegen des Größenunterschiedes zwischen den Gitterbausteinen mit zunehmendem Gold- oder Silbergehalt im Kupfer eine Deformation des Gitters ein.

Das Schmelzdiagramm für das binäre System Silber-Kupfer beschreibt die Zusammensetzung der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei dem Schmelzdiagramm handelt es sich um den Typ »Begrenzte Mischkristallbildung mit Mischungslücke und Eutektikum« (s. Bild 1).

Im Temperaturbereich oberhalb der Liquiduskurve liegt eine homogene Schmelze vor. Mit der Abkühlung ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze zunächst nicht. Im Falle von Schmelzen mit einem Silbergehalt von mehr als 72 Gew.% beginnt mit Erreichen der Liquiduskurve die Kristallisation von silberreichen Mischkristallen. Das

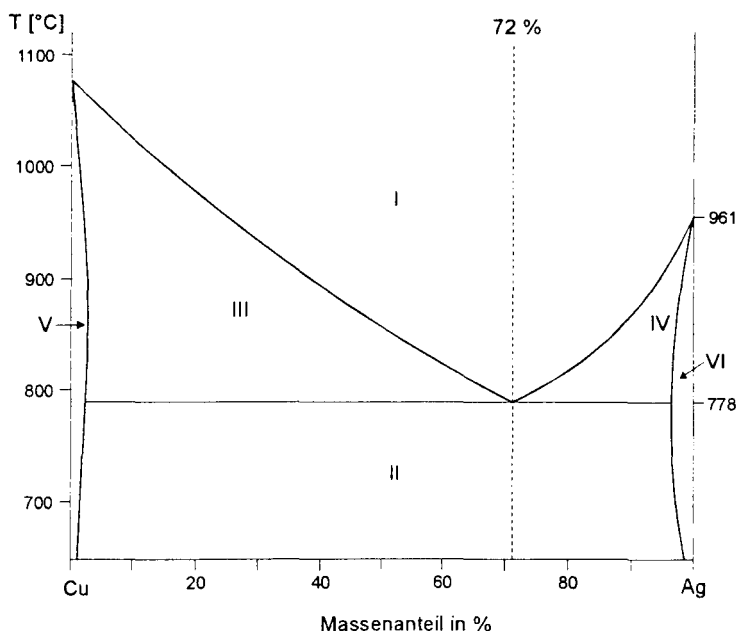
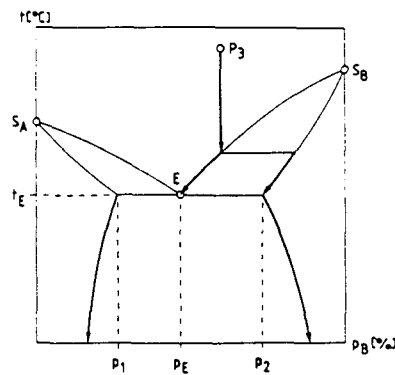
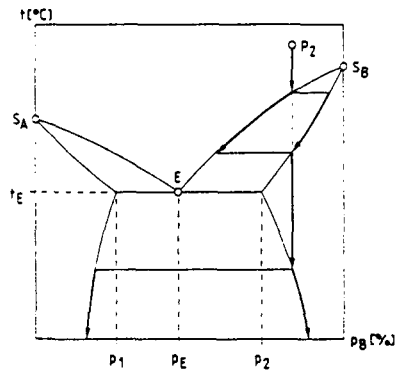
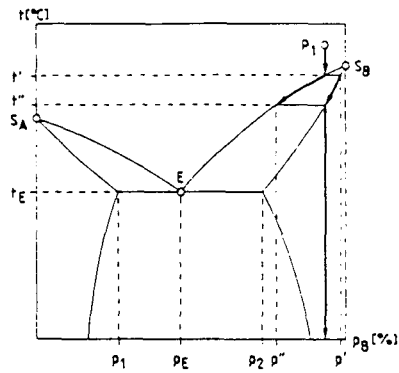


Bild 1:  
*Schmelzdiagramm Silber-Kupfer*

Diagramm zeigt, daß bei der gleichen Temperatur die Schmelze und die sich abscheidenden Kristalle nicht die gleiche Zusammensetzung besitzen, sondern die in höherer Temperatur schmelzende Komponente, also das Silber, im Festkörper angereichert vorliegt. Da die verbleibende Schmelze silberärmer wird, verändert sich die Schmelzzusammensetzung mit fallender Temperatur entsprechend dem Verlauf der Liquiduskurve. Aus der silberärmeren Schmelze werden im weiteren Abkühlungsverlauf der Soliduskurve folgend zunehmend silberärmere Mischkristalle ausgeschieden. Aufgrund der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Wärmeabführung über die Gußform, stehen die zuerst abgeschiedenen Kristalle wegen der gehemmten Kinetik nicht im Gleichgewicht mit der Schmelze. Die Liquidustemperatur wird zuerst an den Wänden der Gußform erreicht. Hier werden die Mischkristalle mit den höchsten Silbergehalten abgeschieden. Der Effekt kann bewußt verstärkt werden, wenn mit einer nicht vorgewärmten Gußform gearbeitet wird.

Bei Betrachtung des silberreichen Astes sind drei Fälle prinzipiell zu erläutern (s. Bild 2):

1. Erstarrungsverlauf einer Schmelze der durch den Punkt  $P_1$  gegebenen Zusammensetzung: Die Kristallisation beginnt bei der Temperatur  $t'$  mit der Bildung von silberreichen Mischkristallen der Zusammensetzung  $P'$ , in denen etwas Kupfer gelöst ist. Die letzte Schmelze liegt bei der Temperatur  $t'$  vor; die Zusammensetzung der hier existenten Mischkristalle entspricht der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze. Die



*Bild 2:  
Prinzipieller Verlauf der Abkühlungsbahn in einem binären System  
mit begrenzter Mischkristallbildung und Eutektikum*

weitere Abkühlung verläuft entsprechend der Isoplethe, also der Linie gleicher Zusammensetzung. Im erstarrten Zustand liegt ein einphasiges Gefüge vor. Ein derartiges Münzmetall ist von reinem Silber kaum zu unterscheiden, da der gesamte Kupferanteil in den Silbermischkristallen gelöst ist.

2. Die Schmelze der Zusammensetzung  $P_2$  verhält sich im oberen Temperaturbereich analog, erstarrt also unter Bildung von kupferhaltigen Silbermischkristallen. Deren Zustandspunkt trifft bei weiterer Temperaturerniedrigung auf den rechten Ast der Soliduskurve. Der Mischkristall entmischt sich im festen Zustand. Bei hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten ist die Entmischung prinzipiell kinetisch gehemmt. Es entsteht ein feinkörniges Gefüge. Die Legierung erweckt den Anschein von reinem Silber. Der Verschnitt des Silbers ist meist erst durch eine chemische Analyse aufzudecken.
3. Bei der Erstarrung einer Schmelze der durch den Punkt  $P_3$  gegebenen Zusammensetzung ergibt sich ein zweiphasig aufgebautes Gefüge. Im oberen Temperaturbereich erfolgt die Erstarrung wie bereits aufgezeigt. Der hohe Kupferanteil kann jedoch nicht mehr von den Silbermischkristallen aufgenommen werden. Der Abkühlungsverlauf bis zum Erreichen des Eutektikums führt zur Bildung von größeren silberreichen Mischkristallen. Beim Durchlaufen des Eutektikums werden kleine Kristallite, also der kupferreiche und der silberreiche Mischkristall nebeneinander ausgeschieden. Sie bilden die Matrix des Gefüges. Die als Frühausscheidung gebildeten größeren Kristalle bestimmen die Farbe. Die Legierung weist somit eine silbrige Farbe auf. Hinzu tritt ein leichter Gelbstich, der durch die kupferreichen Mischkristalle in der Grundmasse verursacht wird.  
Mit weiterer Steigerung des Kupferanteils verläuft die Abkühlungsbahn auf dem kupferreichen Ast des Schmelzdiagramms. Bei Erreichen der Liquiduskurve treten nun kupferreiche Mischkristalle als Frühausscheidung auf, so daß die Legierung einen zunehmend rötlicheren Farbeindruck aufweist [1].

In der handwerklichen Praxis der antiken Metallurgie wurden die Münzen in Großserien gefertigt. Zur Herstellung der Schrötlinge benutzte man offene Gußformen (Kokillen). Hierbei dürfte die Abkühlung relativ rasch erfolgt sein. Die Erstarrungsdauer wird durch die in der Schmelze gespeicherte Wärmemenge und die Wärmeableitung über die Gußform bestimmt. Die gespeicherte Wärmemenge hängt von der Masse der Gußstücke, der Erhitzung der Schmelze und von der Schmelzwärme der Legierung ab. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wird vorwiegend durch die Wärmeleitfähigkeit der Gußform und durch die Temperaturdifferenz zur Umgebung bestimmt, die ggf. durch ein Abschrecken der Gußform noch verstärkt wurde. Bei der raschen Erstarrung stellt sich ein feinkörniges dendritisches Gefüge ein. Das Gußgefüge wurde oftmals durch eine nachträgliche Wärmebehandlung, z. B. durch ein Glühen vor dem Schlagen der Münze, durch Rekristallisation überprägt.

## 2.2 Antike Manipulationen

Bei plattierten Münzen, d. h. Münzen mit einer Edelmetallaufgabe, besteht der Münzkern im wesentlichen aus minderwertigem Metall. Derartige Stücke sind bereits in der Antike hergestellt worden [1]. So wurden z. B. Rohlinge aus relativ wertlosem Material gefertigt, die mit einem dünnen Silberblech umkapselt worden sind. Silberblech von etwa 0,1 mm Dicke ist ausreichend steif, so daß die Umhüllung ohne Lötung recht abriebfest haftet. Wird der ummantelte Rohling heiß geprägt, so sind die Überlappungstellen des Silberbleches nahezu unsichtbar.

Bei der Verwendung einer Silberfolie mit einer Stärke von kleiner als 0,1 mm ist eine flächenhafte Verbindung zu einem Kupferkern durch Lötung möglich. Löten ist die Verbindung zweier höher schmelzender Metallteile durch eine niedriger schmelzende z. B. eutektische Legierung. Das Schmelzdiagramm Kupfer-Silber beinhaltet ein Eutektikum bei 72% Silber und 779°C. Eine sehr dünn ausgeschlagene Metallfolie dieser Zusammensetzung kann zwischen den Kupferkern und das Silberblech eingeschlagen werden. Wird die Münze auf nur ca. 800°C erhitzt, so schmilzt die Folie, während der Kupferkern und die äußere Silberfolie im festen Zustand verbleiben. Nach der Erstarrung sind die beiden Metallteile dauerhaft miteinander verbunden.

An einer unbeschädigten plattierten Münze ist der Nachweis einer Plattierung wegen der geringen Tiefenauflösung der röntgenspektroskopischen Methoden kaum zu erbringen. Somit gewinnt die ergänzende Bestimmung der Materialdichte bei der Untersuchung von antiken Münzen an Bedeutung.

## 2.3 Veränderung der Münzoberfläche durch Korrosion

Die Korrosion führt zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Münzmetalls und zu Mineralneubildungen an der Münzoberfläche. Es erfolgt meist ein selektiver Angriff der weniger edlen Legierungsbestandteile. Der Vorgang bewirkt Schäden an der Münzoberfläche. Kupfer und Münzmetalle mit der Legierungskomponente Kupfer, wie z. B. Kupferbronzen oder Messing, unterliegen entsprechend den Lagerungsbedingungen im Laufe der Zeit der Korrosion, wobei auf der Oberfläche eine sog. Patina entsteht. Die meist grüne Färbung wird durch das Auftreten des grünen Hydroxycarbonats des Kupfers, also dem Mineral Malachit, verursacht.

Bei der metallanalytischen Untersuchung von korrodierten Münzoberflächen versagen die röntgenspektroskopischen Methoden, da der Elementbestand in der Oberfläche oft stark von der Zusammensetzung der Münzlegierung abweicht.

### 3 Experimentelle Methode

Die Dichte der antiken Münzen wurde über die Auftriebsmethode bestimmt. Bei dieser auf Archimedes zurückgehenden Methode (Archimedisches Prinzip, um 250 v. Chr.) wird die Münze einmal in Luft und ein zweites Mal im untergetauchten Zustand in einer Flüssigkeit mit genau bekannter Dichte gewogen. Die Münze erleidet im eingetauchten Zustand einen scheinbaren Gewichtsverlust, der dem Auftrieb, d. h. dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge, entspricht. Aus der Differenz der Wägewerte läßt sich, unter Einbeziehung der Dichte der Eintauchflüssigkeit, auf das Volumen der Münze schließen, so daß, zusammen mit dem Münzgewicht in Luft, die Dichte der Münze berechnet werden kann.

Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Ethanol besitzen eine gegenüber Wasser geringere Oberflächenspannung. Mit diesen in der Literatur gut beschriebenen Flüssigkeiten ist eine bessere Benetzung der Münzoberfläche nach dem Eintauchen möglich. Die Dichte der Eintauchflüssigkeit kann in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend einer stoffspezifischen Ausgleichsfunktion berechnet werden. Zusätzlich wurde die Dichte der Eintauchflüssigkeit durch regelmäßige Kontrollmessungen mit einem volumengeeichten Glaskörper überprüft.

Im Verlauf der Reihenuntersuchungen wurde vorwiegend Ethanol (Ethylalkohol) als Eintauchflüssigkeit verwendet. Ethanol ist giftklassenfrei und nicht wassergefährdend. Bei der Handhabung und der Entsorgung sind damit keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

#### 3.1 Versuchsaufbau

Der apparative Aufbau umfaßt eine elektronische Präzisionswaage, die zur Vermeidung von Kippplasten im Unterflurbetrieb eingesetzt wird. Ein Windschutz dient zur Abschirmung gegenüber Luftströmungen. In den Versuchsaufbau wurde ein PC integriert, wodurch eine halbautomatische Ablaufsteuerung des Meßbetriebes möglich wurde.

Das Eintauchen der Münze in die Flüssigkeit erfolgt über eine von der Software gesteuerte Verfahreinheit. Der Datentransfer zwischen PC und Waage wird über eine serielle Schnittstelle realisiert. Das direkte Erfassen der Wägeergebnisse bietet – neben dem Bedienungskomfort – vor allem Sicherheit vor Ables- und Übertragungsfehlern. Die arithmetrische Verknüpfung der Wägewerte zur Berechnung der einzelnen Parameter ist somit ein untergeordnetes Problem.

Zur Gewährleistung einer hohen Richtigkeit der berechneten Dichtewerte ist die genaue Kenntnis der Temperatur des Eintauchmediums notwendig. Der Versuchsstand verfügt über ein Thermoelement, mit dem die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,1 °C on-line gemessen wird.

Mit dem Untertauchen der Münze steigt der Flüssigkeitsspiegel im Eintauchgefäß an. Hierdurch gerät ein Abschnitt der Drahtaufhängung unter den Flüssigkeitsspiegel und verursacht damit einen zusätzlichen Auftrieb. Dieser Teilbetrag wird rechnerisch durch einen Korrekturfaktor kompensiert, der sich aus dem Verhältnis zwischen dem Gefäßdurchmesser und dem Drahtdurchmesser ergibt.



### 3.2 Versuchsdurchführung

In der Laborpraxis hat sich der Arbeitsablauf in Form einer sog. Teilserienmessung bewährt. Im Verlauf von Teilserienmessungen werden die Münzen einer gesamten Charge hintereinander weg zunächst in Luft und später im getauchten Zustand gewogen. Die entsprechenden Wägewerte werden über den PC in einem Datenblatt verwaltet.

Insbesondere Münzen mit einer ausgeprägten Patina, d. h. einer rauen Oberfläche, zeigen unmittelbar nach dem Eintauchen eine scheinbare Gewichtszunahme. Dieser Effekt dürfte mit einer zunächst unvollständigen Benetzung der Münzoberfläche zu erklären sein. Gasbläschen, die an der Münzoberfläche anhaften, verleihen der Münze einen gewissen Auftrieb. Erst nach Ablauf einer Zeitspanne von bis zu 15 Minuten stellt sich Gewichtskonstanz ein. Die Münzen werden mit einer Aufhängevorrichtung in einer senkrecht aufgestellten Position eingetaucht, so daß ein Ablösen von Gasbläschen während des Eintauchvorgangs begünstigt wird.

Der Modus einer Teilserienmessung bietet den Vorteil, die Münzen vor der Wägung im untergetauchten Zustand über Stunden hinweg in einem separaten Becken in der Eintauchlösung zwischengelagert zu können, so daß eine ausreichende Benetzung der Münzoberfläche gewährleistet ist. So zeigte sich, daß selbst im Falle von stark korrodierten Münzen unmittelbar nach dem Eintauchen Gewichtskonstanz erreicht wird.

### 3.3 Methodisch bedingte Einschränkungen

Die legierten Münzmetalle wurden vor der Münzherstellung im Serienguß zu Schrötlingen vergossen. Beim offenen Metallguß entstehen Hohlräume, sog. Lunker, die auf die Kontraktion des Materials bei der Erstarrung zurückzuführen sind. Nach dem Guß wird die in der Schmelze gespeicherte Wärme an die kältere Umgebung abgegeben. Der Wärme fluß erfolgt vom Münzkern in Richtung auf die Münzoberfläche. Der Münzkern erstarrt damit später als die oberflächennahen Bereiche. Infolge der Schwindung des Volumens beim Erstarren entstehen die Lunker am Ort der letzten Schmelze, also im Kernbereich der Münze.

Metallschmelzen neigen insbesondere im überhitzten Zustand zur Aufnahme von Flammgasen oder Bestandteilen der Luft. Geschmolzenes reines Silber ist in der Lage, bis zum 22fachen seines Volumens an Sauerstoff zu adsorbieren. Die in der Schmelze gelösten Gase werden beim Erstarren größtenteils wieder freigesetzt. Dabei kommt es zum sog. Spratzen, wobei Schmelze durch das entweichende Gas aus der Oberfläche herausgeschleudert wird. Bei rascher Erstarrung verbleiben die Gasblasen im Material und bilden Poren.

Die Bildung von Gasblasen kann auch durch Manipulation oder unbewußt durch Verschneiden von Legierungen unbekannter Zusammensetzung herbeigeführt werden, indem in die Münzlegierung ein niedrig siedendes Metall wie z. B. Zink eingebracht wird, das bei einer Überhitzung der Schmelze verdampft.

Hohlräume im Gefüge und Einschlüsse von Verunreinigungen verfälschen natürlich das spezifische Gewicht der Münze, so daß bei der Dichtebestimmung trotz hochentwickelter Meßtechnik Unsicherheiten hinzunehmen sind (s. Bild 3 a und 3 b).

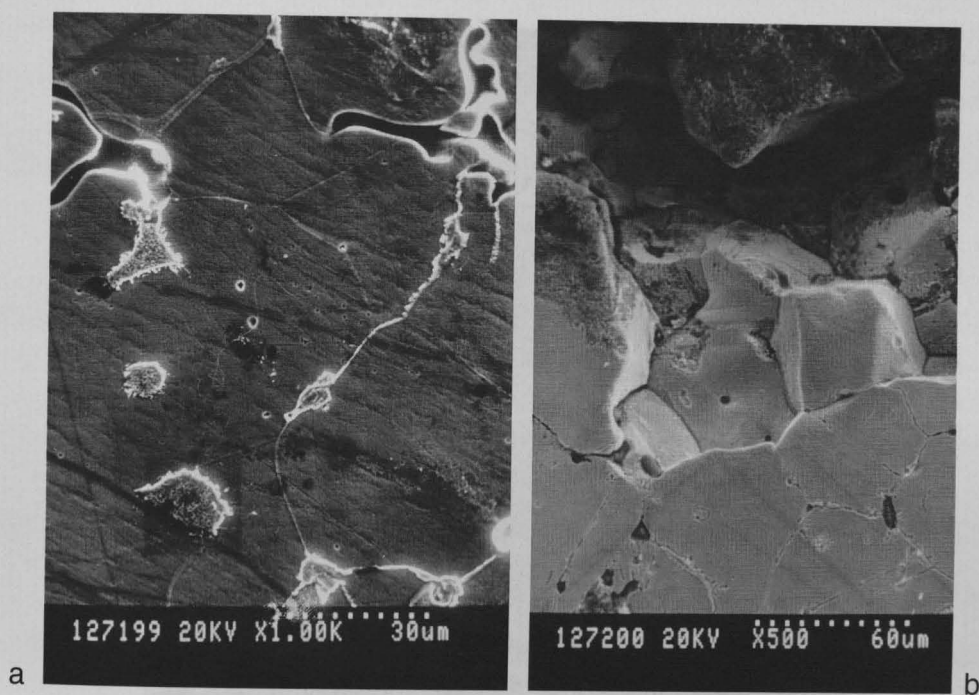


Bild 3a und 3b

*Angeschliffene antike Silbermünze im Rasterelektronenmikroskop (Sekundärelektronenbild)*

## 4 Neue Untersuchungsergebnisse

### 4.1 Surface Enrichment in Silbermünzen

Für die Überprüfung der metallanalytischen Daten wurden einige antike Münzen angekauft, bei denen eine Beschädigung oder gar Zerstörung im Zuge der Präparation als vertretbar erschien.

Bei allen der 48 untersuchten Victoriati fiel auf, daß bei dem Vergleich der aus der Elementanalytik abgeleiteten Dichte mit der realen Dichte eine Diskrepanz auftrat. Der an den einzelnen Münzen bestimmte Dichtewert war in allen Fällen niedriger als die abgeleitete Dichte. Ein solches Mißverhältnis kann qualitativ z. B. mit dem Effekt der Entmischung bei der Kristallisation aus einer Schmelze oder mit der Bildung von makroskopisch sichtbaren Fehlstellen im Zuge der Erstarrung (z. B. Lunkerbildung, Makroporen) oder als Ergebnis einer bewußt durchgeführten Manipulation erläutert werden. Metallographische Gefügeuntersuchungen und mikroanalytische Untersuchungen können hier einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung leisten. Dazu wurde ein Victoriatus zur Herstellung eines polierten Anschliffes zur Verfügung gestellt. Die Schnittlage ergab sich durch Abschleifen der Münzvorderseite. Die Phasengrenzen wurden durch Makroätzverfahren freigelegt (Bild 4).



*Bild 4:*

*Anschliff eines Victoriatus; kurze Bildkante 1,6 mm  
Silberreiche Außenschicht (hell) umhüllt den Münzkern mit heterogenem Gefüge  
(kupferreiche Dendriten schwarz)*

Die Verteilung der Hauptlegierungskomponenten Kupfer und Silber wurde entlang einer vom Rand ausgehenden Profillinie in Richtung auf den zentralen Bereich der Münze mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde aufgenommen. Der Randbereich der Münze besteht aus sehr reinem Silber. Der Kupferanteil liegt in diesem Teilbereich unterhalb der Nachweisgrenze. Die Dicke der Außenzone beträgt weniger als 0,5 mm. In einigen Abschnitten dünnt die silberreiche Außenzone auf nur einige 10er Mikron aus. Jenseits der Außenzone steigt der Kupferanteil entsprechend der Zusammensetzung des Mehrphasengefüges an. Der Silbergehalt verhält sich im übrigen Profilverlauf gegenläufig zum

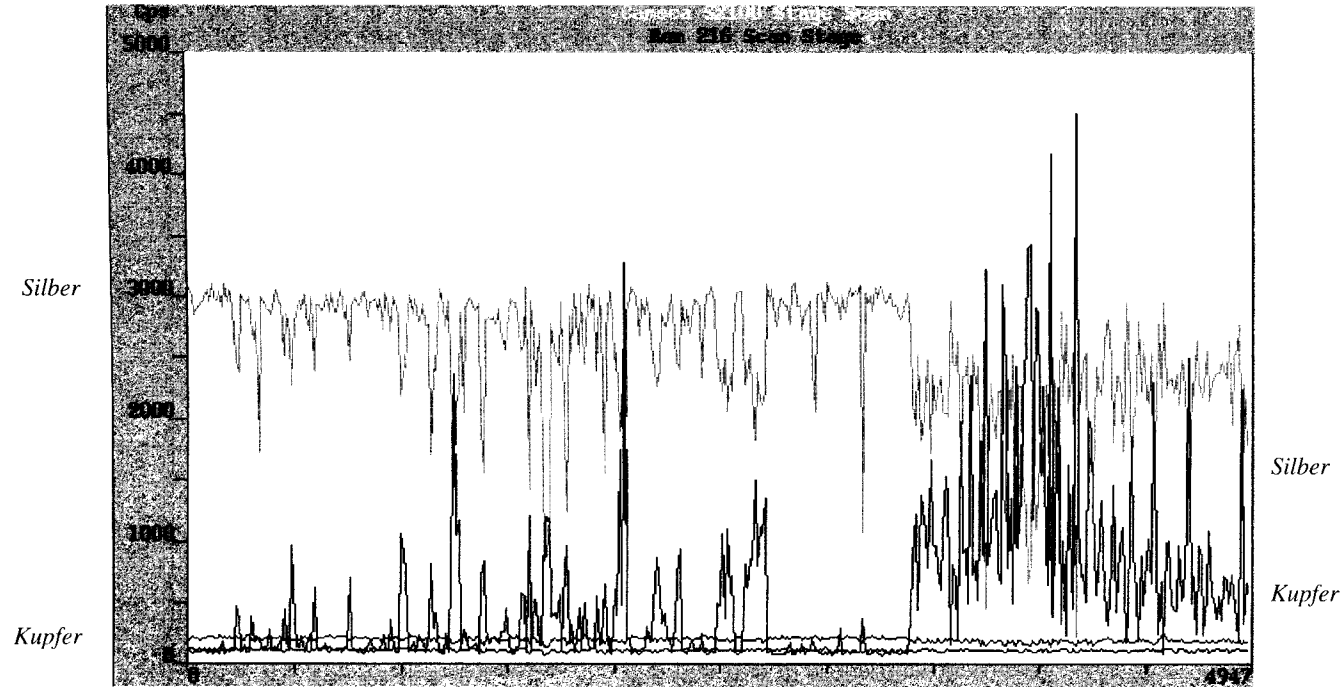


Bild 5:  
Qualitative Verteilung der Legierungskomponenten Silber (oben) und Kupfer (unten)  
in einem Victoriatus entlang einer vom Rand der Münze (links) ausgehenden Profillinie

Kupfergehalt. Im Kernbereich der Münze sind dendritisch ausgebildete kupferreiche Phasen erkennbar, die sich kontrastreich von der feinkörnigen hellen Matrix abheben. Die Verteilungsdichte und die Größe der Dendriten schwankt stark. Die Konzentration der Legierungskomponenten wechselt daher sprunghaft, wenn die Profillinie zufallsbedingt die kupferreiche Phase durchläuft (s. Bild 5).

Die Anreicherung des Silbers in der Münzoberfläche wird auch bei der Gegenüberstellung von RFA-Daten deutlich, die an der gleichen Münze zunächst an der unveränderten Münzoberfläche und nach dem Abschleifen des Reliefs an einer polierten Oberfläche erzeugt wurden. Diese Untersuchungen konnten an 10 römischen und süditalischen Didrachmen und 10 Denaren durchgeführt werden, die zur Präparation freigegeben worden waren. Trägt man den an der originalen Münzoberfläche bestimmten Silbergehalt gegen den an der angeschliffenen Münzoberfläche gemessenen Silbergehalt auf (s. Bild 6), so zeigt sich neben der zufallsbedingten Streuung der Wertepaare eine systematische Abweichung zu Gunsten des Silbergehaltes an der Münzoberfläche. Der Effekt wurde u. a. von Hall [2] erkannt und als sog. »Surface Enrichment« angesprochen.

Die Metallzusammensetzung an der Münzoberfläche dokumentiert die Erstausscheidungen, die mit Blick auf den silberreichen Ast des Systems durch die Ausscheidung eines silberreichen Mischkristalls bestimmt wird (s. Bild 1). Der silberreiche Misch-

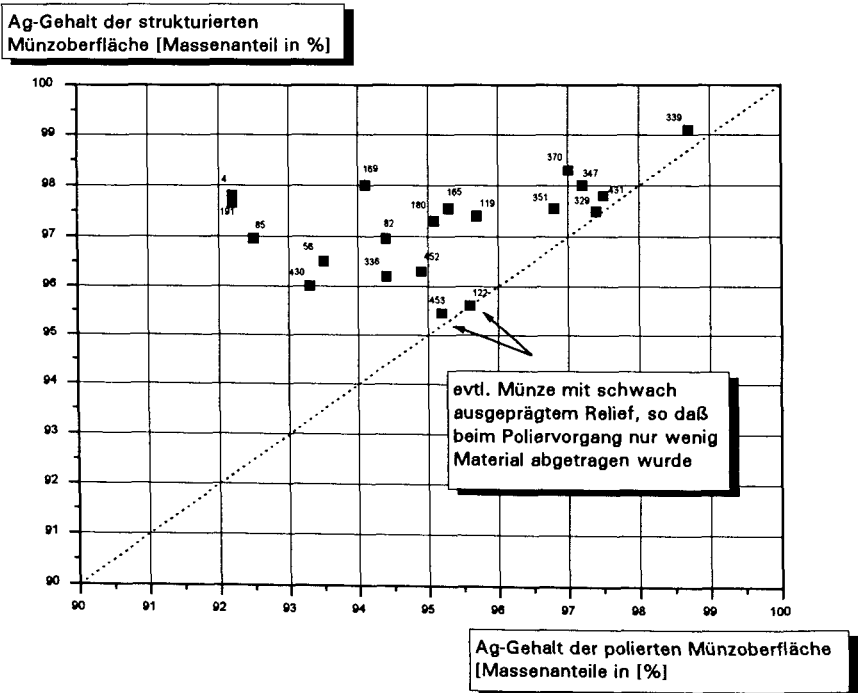


Bild 6:

*Abweichung des Silbergehaltes an der Münzoberfläche von Didrachmen und Denaren vom Silbergehalt in einer zufälligen Schnittlage*

kristall weist einen Ag-Gehalt von etwa 96,5 % auf. Bei einer Schmelzzusammensetzung, die dem silberreichen Ast des Schmelzdiagramms zuzuordnen ist, wird die Münzoberfläche stets durch die Erstausscheidung in Form des silberreichen Mischkristalls bestimmt, so daß bei allen untersuchten Münzen, unabhängig von der Zusammensetzung der einstigen Schmelze, ein Silbergehalt um 96,5 bis 97,5 % per RFA detektiert wurde.

Im Schmelzdiagramm werden die bei der betreffenden Temperatur koexistierenden Phasen durch eine horizontale Strecke, die sog. Konode, verbunden. Die Länge der Konode beschreibt das Ausmaß der Differentiation. Der Grad der Entmischung bei der Abkühlung aus einer Schmelze wird auch von der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze bestimmt. Nähert sich die Schmelzzusammensetzung dem Eutektikum, so strebt die Konode des betrachteten Zweiphasengebietes der maximalen Länge zu. Im binären System Silber-Kupfer setzt die Ausscheidung bei der Abkühlung einer Ausgangsschmelze mit einem Silberanteil von z. B. etwas über 72 % Silber mit der Bildung eines kupferhaltigen Silbermischkristalls ein, der einen Silbergehalt von etwa 96,5 % aufweist. Damit liegen an der Oberfläche des Gußkörpers Silbermischkristalle vor, die einen Silbergehalt aufweisen, der um mehr als 30 % den Silbergehalt der Ausgangsschmelze übersteigt. Bei rascher Abkühlung bleiben die silberreichen Mischkristalle an der Oberfläche des Gußstückes erhalten. Die verbleibende Restschmelze verarmt an Silber. Hieraus ergibt sich der Effekt des »Surface Enrichment«, dessen Ausmaß auf dem silberreichen Ast des Systems mit abnehmendem Silbergehalt an Bedeutung gewinnt.

Die Oberflächen, die sich erst durch Abschleifen der Münzoberfläche ergeben, repräsentieren eine zufällige Schnittlage der Münze. Die hier aufgenommenen RFA-Daten entsprechen keinesfalls der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze, da die Metallzusammensetzung einer Restschmelze zugeordnet werden muß, die sich irgendwann im Zuge der Abkühlung eingestellt hat. Bemerkenswert ist die Diskrepanz zwischen der Zusammensetzung der Oberfläche und dem Elementbestand an der polierten Oberfläche als ein Hinweis auf eine Differentiation im Verlauf der Erstarrung.

Die Bildung von Wertepaaren, bestehend aus dem Silbergehalt der Oberfläche und dem realen Dichtewert, bestätigt, daß durch das »Surface Enrichment«, insbesondere bei relativ geringeren Silbergehalten in der anzunehmenden Ausgangsschmelze, prinzipiell eine höhere Dichte vorgetäuscht wird. Bei den untersuchten Münzen liegt der Silbergehalt an der Münzoberfläche im Wertebereich von 94,8 % bis 99,1 %. Unter Zugrundelegung eines binären Systems Silber-Kupfer ergibt sich hieraus ein Wertebereich für die berechnete Dichte zwischen 10,402 g/cm<sup>3</sup> und 10,484 g/cm<sup>3</sup>. Damit beträgt die Spannbreite nur 0,082 g/cm<sup>3</sup>. Eine derart geringe Spannbreite der Dichtewerte läßt sich bei den antiken Münzen trotz ausgefeilter Meßtechnik nicht auflösen.

Wird der an der Münzoberfläche bestimmte Silbergehalt in Bezug zur prozentualen Abweichung zwischen dem abgeleiteten und dem realen Dichtewert aufgetragen (s. Bild 7), so zeigt sich dennoch, daß im Falle von Münzen mit einem hohen Silbergehalt eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Dichtewerten besteht. Bei den Münzen mit geringerem Silbergehalt ist ein »Surface Enrichment« zu berücksichtigen. Durch die Zusammensetzung an der Münzoberfläche wird eine um 1 % bis knapp 2 % erhöhte Dichte vorgetäuscht.

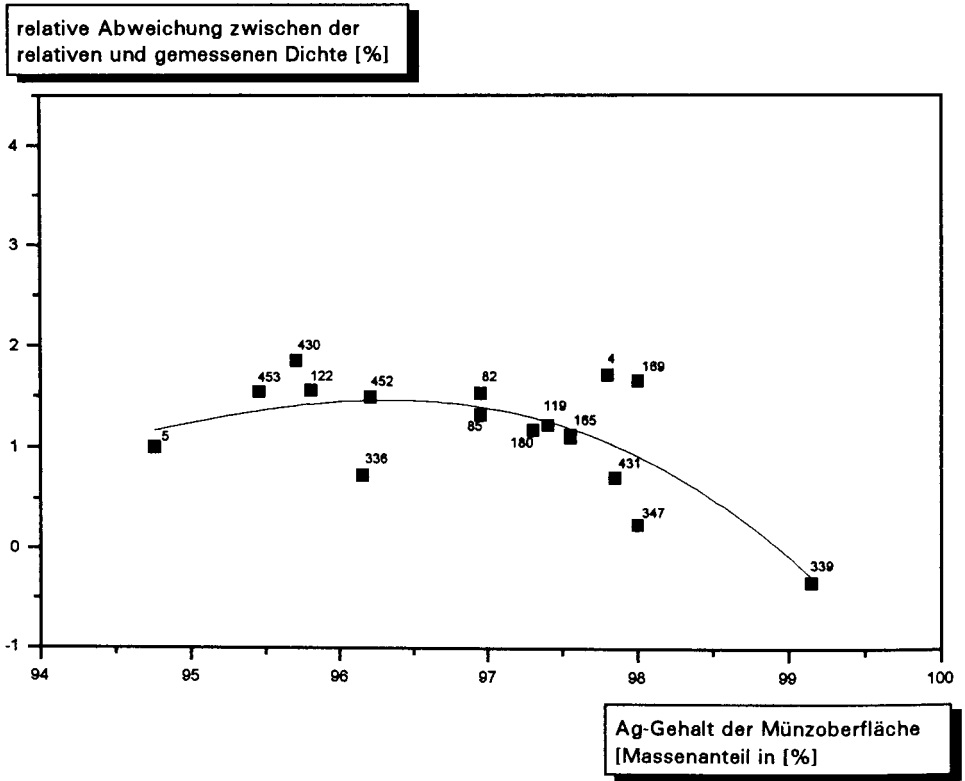


Bild 7:

*Abweichung zwischen der berechneten Dichte auf der Basis von RFA-Daten der Münzoberfläche vom realen Dichtewert in Bezug auf den Silbergehalt der Münzoberfläche*

Die Anreicherung von Silber in der Oberfläche von Silbermünzen wird von Butcher & Ponting [3] mit Korrosionserscheinungen in Verbindung gebracht. Der Differentiation bei der Abkühlung aus einer stofflich heterogenen Schmelze wird bei diesem Ansatz keine Bedeutung zugeordnet. Vielmehr herrscht die Vorstellung vor, daß mit Blick auf die elektrochemische Spannungsreihe der Normalpotentiale eine Oxidation in Kontakt mit einer Elektrolytlösung eintritt. Dieser elektrochemische Korrosionsprozeß setzt eine feuchte Lagerung der Münzen und die Anwesenheit eines Oxidationsmittels voraus. Ein derartiges geochemisches Milieu kann für die Lagerung nicht durchweg angenommen werden. Erst genauere thermodynamische Bilanzierungen werden zeigen, unter welchen Konzentrations-, Redox- und pH-Wertverhältnissen eine Mobilisation, d. h. eine Abreicherung von Kupfer in der Münzoberfläche denkbar ist.

## 4.2 Überführung von plattierten Münzen

Das Bild 8 zeigt einen Anschliff, der von einem Quinar angefertigt wurde. Die Münze wurde im Jahre 47 oder 46 v. Chr. in Afrika geprägt. Bei dieser »Silbermünze« handelt es sich offensichtlich um eine antike Fälschung. Deutlich erkennbar (s. Bild 8) ist eine nur etwa 10 µm dicke Metallfolie, die den Münzkern, bestehend aus einem Mehrphasensystem, umhüllt. Detailuntersuchungen mit der Mikrosonde ergaben, daß es sich bei der äußeren Umhüllung um eine fast reine Silberschicht handelt, während der Kern aus einer minderwertigen Blei-Zinn-Antimon-Legierung besteht.

Zusätze von Arsen, Zinn, Antimon, Blei oder Quecksilber verleihen der Legierung eine weiße Färbung. Solche Legierungen eignen sich als Unterlage für dünne Versilbe-

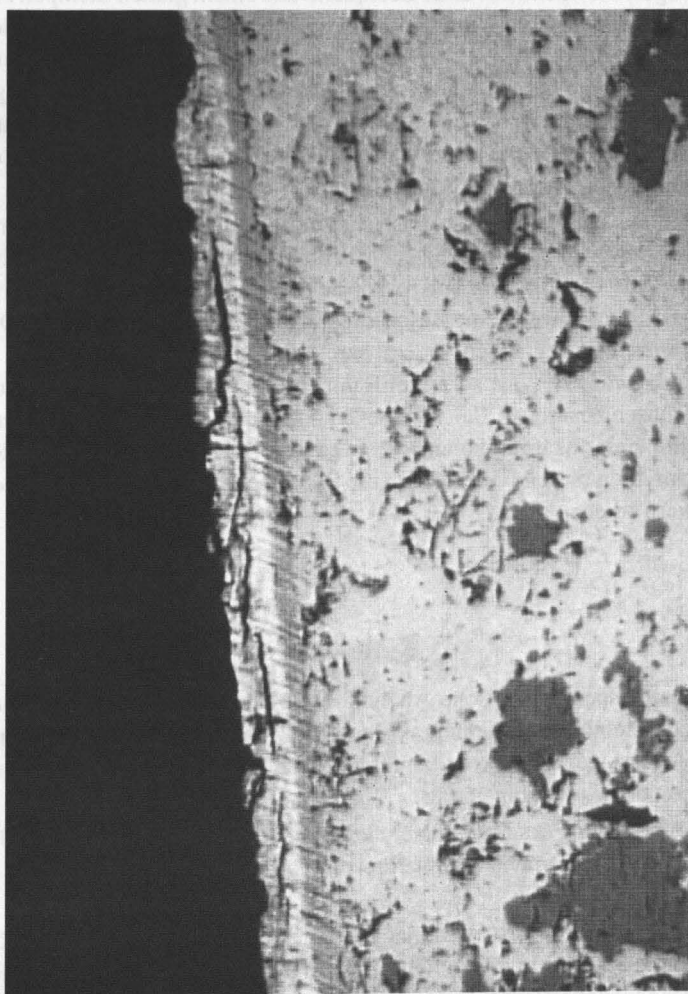


Bild 8:

Plattierte Münze im Anschliff; lange Bildkante ca. 175 µm



rungen, da bei einer späteren Verletzung der Oberfläche dem weniger aufmerksamen Betrachter kein Farbunterschied auffällt.

Plattierte oder gefütterte Münzen, d. h. Münzen mit einer goldenen oder silbernen Auflage, deren Kernmaterial im wesentlichen aus wertlosen Metallen besteht, sind bereits in der Antike hergestellt worden. Der Arbeitsgang dürfte wie folgt ausgesehen haben: Zunächst müssen Rohlinge aus minderwertigem Material hergestellt werden. Aus dünnem Silberblech werden zwei Scheiben ausgeschnitten, wobei die eine so groß bemessen wird, daß die eine Seite des Rohlings bedeckt ist und dazu noch Material übersteht, um den Rand zu überziehen und einen Überschlag auf der anderen Seite zu ermöglichen. Die größere Scheibe wird so über den Rohling gezogen, daß eine napfförmige Form entsteht, auf dessen Boden der Rohling liegt. Dies geschieht unter Einsatz eines Ziehwerkzeuges, bestehend aus einer Lochplatte und einem glatten Stempel. Auf den zur Hälfte eingebetteten Rohling wird die kleinere Scheibe gelegt, die genau dem Münzdurchmesser entspricht. Der hochstehende Rand wird nun umgebörtelt. Silberblech von etwa 0,1 mm Dicke ist ausreichend steif, so daß die Umhüllung ohne Lötung recht abriebfest haftet. Wird der ummantelte Rohling heiß geprägt, so wird die Überlappung nahezu unsichtbar. Der Nachweis einer unbeschädigten plattierten Münze ist ohne Verletzung der Münze nicht leicht zu erbringen [1].

Unter Berücksichtigung der chemischen Analysendaten kann die Bestimmung der Dichte einen Hinweis auf Plattierung geben. Hier ist auch der Vergleich mit Exemplaren des gleichen Typs wichtig. Eine mikroskopische Detailuntersuchung der verdächtigten Münze liefert Klarheit, wenn eine Beschädigung der Silberauflage vorliegt. Die als plattiert überführten Münzen fallen zudem durch ein niedrigeres Gewicht im Vergleich zum Standardgewicht des Typs auf. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden über 500 Silbermünzen bearbeitet. Bei 16 Stücken liegt der Verdacht einer Plattierung nahe. Bei der Hälfte dieser Münzen konnte die mikroskopische Untersuchung eindeutige Gewißheit schaffen. In diesen Fällen zeigte die Silberschicht kleine Löcher, in denen meist ein Kupferkern erkennbar war.

## 5 Resümee

Die moderne spektroskopische Analytik ermöglicht eine zerstörungsfreie und einfach durchzuführende Untersuchung von antiken Münzen. Die Tiefenauflösung der Methoden ist auf nur wenige Mikron beschränkt. Hieraus ergeben sich Konsequenzen für die Interpretation des Datenmaterials.

Bei der Auswertung des Datenmaterials können sich im Einzelfall große Unstimmigkeiten zwischen der Elementzusammensetzung an der Münzoberfläche und der realen Dichte ergeben.

Eine rasche Erstarrung ist mit einer Differentiation innerhalb des Gußkörpers verknüpft. Im Falle der Silbermünzen führt dies oftmals zur Anreicherung von silberreichen Phasen in der Münzoberfläche. In anderen Fällen erhebt sich der Verdacht auf raffinierte antike Fälschungen.

## 6 Literatur

- [1] Moesta, H. und Franke, P.: Antike Metallurgie und Münzprägung, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1995
- [2] Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press 59<sup>th</sup> Edition, 1978–1979
- [3] Hall, E.T.: Surface Enrichment of Buried Metals. Archaeometry 4, 1961
- [4] Butcher, K. and Ponting, M.: PRODUCTION OF ROMAN PROVINCIAL SILVER COIN-AGE; AD 69–117 – Interim Report, April 1994